

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP2004/004080

24. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 2 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 6 0 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 5 1 6 0 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

REC'D 21 MAY 2004

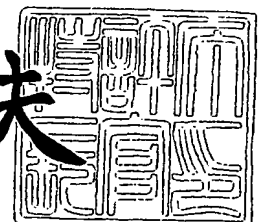
WIPO POT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 3 7 5 0 6

【書類名】 特許願  
【整理番号】 PTOA-15975  
【提出日】 平成16年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C07C 69/593  
C07C 69/616  
C07C 67/347  
C08F 20/28  
G03F 7/038 505

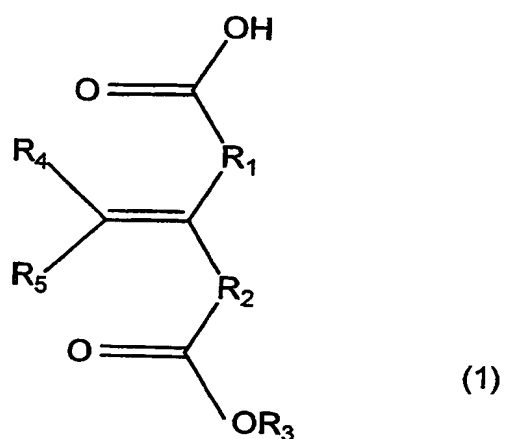
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 岩下 淳  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社  
内  
【氏名】 立川 俊和  
【特許出願人】  
【識別番号】 000220239  
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100089118  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 酒井 宏明  
【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2003- 92767  
【出願日】 平成15年 3月28日  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 036711  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0217847

【書類名】 特許請求の範囲

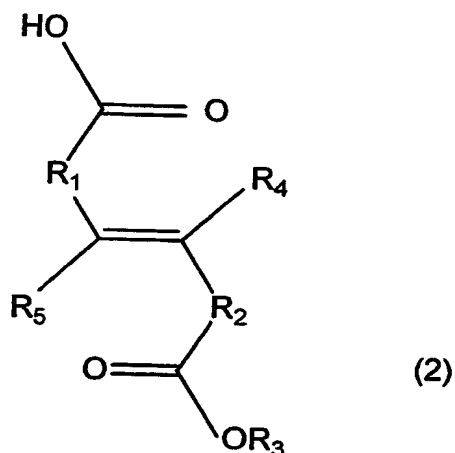
【請求項 1】

下記一般式 (1) および (2)

【化 1】



【化 2】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、 $R_3$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、  
 光の照射を受けて酸を発生する酸発生剤と、  
 を含有するネガ型レジスト組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基が、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンからなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のネガ型レジスト組成物。

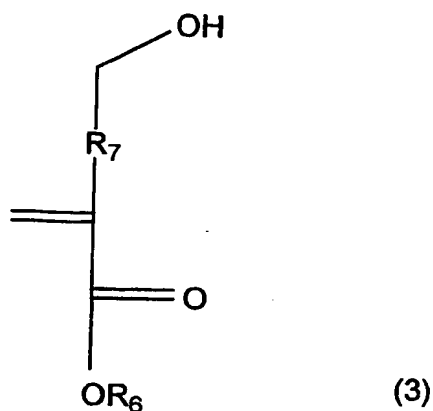
【請求項 3】

前記重合体が、前記ジカルボン酸モノエステル化合物と、該化合物と共重合可能な他のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項1または2に記載のネガ型レジスト組成物。

【請求項 4】

前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能な他のモノマーが、下記一般式 (3)

【化3】



(式中、R<sub>6</sub>は炭素数1～8のアルキル基、もしくは多環式環状炭化水素基を表し、R<sub>7</sub>は炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表される少なくとも1種のモノマーである請求項3に記載のネガ型レジスト組成物。

## 【請求項5】

基板上に請求項1から4のいずれか1項に記載のネガ型レジスト組成物を用いてフォトレジスト膜を形成するフォトレジスト膜形成工程と、

前記フォトレジスト膜に露光および現像処理を施して、前記基板上に所定のレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、  
を有するレジストパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、主にフォトリジスト膜材料に用いて好適なネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関するものであり、さらに詳しくはアルカリ現像液に対する溶解性を維持しつつ、耐ドライエッチング性および走査型電子顕微鏡の走査電子線に対する耐性を向上させたネガ型レジスト組成物およびレジストパターン形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ネガ型レジストとしては、酸発生剤とノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレンなどのアルカリ可溶性樹脂とメラミン樹脂や尿素樹脂などのアミノ樹脂との組合せを、露光部がアルカリ不溶性となるための基本成分として含む化学増幅型のネガ型レジストが知られている（例えば、特許文献1など）。このようなネガ型レジストは、光の照射を受けてレジスト膜の露光部分に発生した酸の作用により、露光部分のアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂が架橋反応を起こし、露光部分をアルカリ不溶性に変化させ、レジスト膜をアルカリで洗浄することにより、未露光部分を溶解、除去して、ネガ型のパターンを形成させるものである。

【0003】

このような酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂とアミノ樹脂との組合せからなる化学増幅型のネガ型レジストは、i線やKrFエキシマレーザー光（248nm波長光）を光源とするプロセスには十分使用しうるが、近年の半導体素子の高集積化に対応すべく開発されたArFエキシマレーザー光（193nm波長光）を用いたリソグラフィ用レジスト（ArF用ネガ型レジスト）としては、必ずしも満足しうるものではなかった。

【0004】

そこで、ArF用ネガ型レジストについては、これまで、例えば、5-メチレン-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプタンとマレイン酸との共重合体であって、マレイン酸部分の片方のカルボキシル基をエステル化したものをベースポリマーとし、これに脂肪族環状多価アルコールからなる架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献1など）が提案されており、同様に、エポキシ基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体をベースポリマーとし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献2など）や、ヒドロキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル基含有環状炭化水素基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの共重合体をベースポリマーとし、これに上記と同様な架橋剤と酸発生剤を配合したArF用ネガ型レジスト（例えば、非特許文献3など）が、提案されている。

【0005】

これらのArF用ネガ型レジストの主な特徴は、ベースポリマーのArFエキシマレーザー光（193nm波長光）に対する透明性を高めるとともに、該ベースポリマーをアルカリ可溶性とするために、カルボキシル基含有橋架け型脂環式炭化水素基をポリマー中に導入した点と、架橋を行わせるために、エポキシ基やアルコール性水酸基を樹脂中に導入した点とにある。

【0006】

しかしながら、このような組成のネガ型レジストにおいては、ArFエキシマレーザー光により酸の存在下に架橋剤とベースポリマーとのエステルまたはエーテル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるものの、露光部分で未架橋のカルボキシル基やアルコール性水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤し、それによってレジストパターン形状が丸みを帯びたものとなるという欠点がある。

【0007】

これに対し、(A) 光の照射を受けて酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ型レジスト組成物であって、(B) 成分が、(a)  $\alpha$ - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸および  $\alpha$ - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、(b) 他のエチレン性不飽和カルボン酸およびエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共重合体 (以下、「第一世代共重合体」という。) であることを特徴としたネガ型レジスト組成物が、提案されている (例えば、特許文献2 など)。

**【0008】**

【特許文献1】 特公平8-3635号公報

【特許文献2】 特開2000-206694号公報

【非特許文献1】 ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (J. Photopolym. Sci. Tech.), 第10巻, 第4号, 第579~584ページ (1997年)

【非特許文献2】 ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (J. Photopolym. Sci. Tech.), 第11巻, 第3号, 第507~512ページ (1998年)

【非特許文献3】 SPIE Advances in Resist Technology and Processing XIV, 第3333巻, 第417~424ページ (1998年)

**【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0009】**

しかしながら、前記第一世代共重合体は、ドライエッチング耐性に欠けるという問題点があり、さらに、得られたレジストのパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) で評価する際、電子線によりパターンの収縮が引き起こされ、パターンの正確な評価ができないという問題点があった。特に、得られたパターンの正確な評価ができないということは、データの信頼性を疑わせ、ひいては商品等の信頼性をも疑わせるものとなるため、大きな問題となっていた。

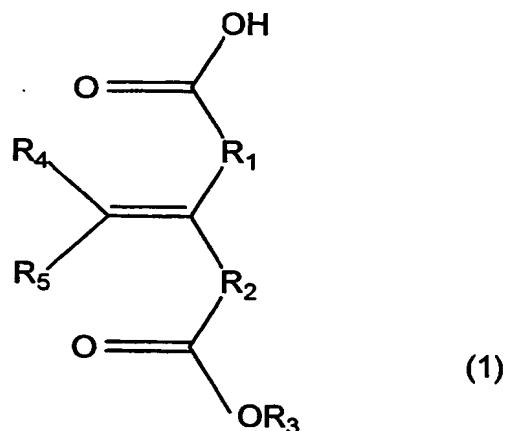
**【0010】**

本発明は、かかる従来の事情に鑑みてなされたもので、アルカリ現像液に対する溶解性を維持しつつ、耐ドライエッチング性および走査型電子顕微鏡 (SEM) の走査電子線に対する耐性 (以下、SEM耐性と記す) を向上させたネガ型レジスト組成物、および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。

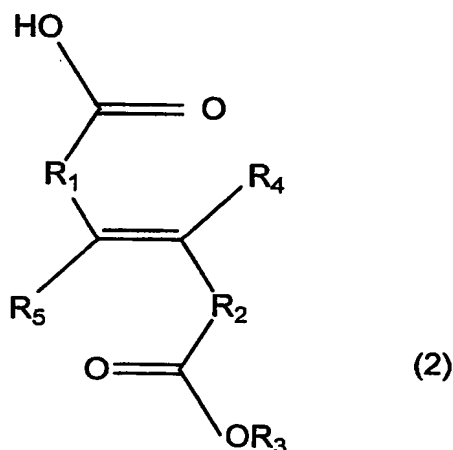
**【課題を解決するための手段】****【0011】**

前記課題を解決するために、本発明にかかるネガ型レジスト組成物は、下記一般式 (1) および (2)

## 【化 4】



## 【化 5】



(式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、 $R_3$ は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。)で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、光の照射を受けて酸を発生する酸発生剤とを含有することを特徴とする。

## 【0012】

また、本発明にかかるレジストパターン形成方法は、基板上に前記構成のネガ型レジスト組成物を用いてフォトリソ膜を形成するフォトリソ膜形成工程と、前記フォトリソ膜に露光および現像処理を施して、前記基板上に所定のレジストパターンを形成するレジストパターン形成工程と、を有することを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0013】

発明によれば、ドライエッチング耐性および走査型電子顕微鏡 (SEM) による電子線への耐性 (SEM耐性) の向上が認められるとともにアルカリ現像液に対する溶解性をも維持することができるため、良好なレジストパターンを得ることができる。また、樹脂が膨潤しないため、形状の良いパターンを得ることができる。さらに、基板への密着性も向上する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

本発明にかかるネガ型レジスト組成物は、前述のように、前記一般式 (1) および (2) で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体と、光の照射を受けて酸を発生する酸発生剤とを含有することを特徴とする。

## 【0015】

本発明において、「少なくとも2以上の脂環式構造を有する」とは、置換基内に独立した脂環式構造を2以上有しても良く、縮合環、スピロ環の形で有しても良いことを意味する。縮合環の炭素密度が大きいことにより、得られる重合体の耐エッチング性の向上等が認められる点で好ましい。このような少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基として、具体的には、アダマンタン、トリシクロデカン、テトラシクロデカン、イソボルニル、ノルボルネン、アダマンタンアルコール、ノルボルネンラクトンあるいはこれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。本発明のジカルボン酸モノエステル化合物としては、フマル酸モノエステル、イタコン酸モノエステルが、特に好ましい。具体的には、例えばフマル酸モノアダマンチル、フマル酸モノメチルアダマンチル、フマル酸モノエチルアダマンチル、フマル酸モノイソボルニル、フマル酸モノノルボルニル、フマル酸ジシクロペンタニル、フマル酸ジシクロペンタニル、イタコン酸モノアダマンチル、イタコン酸モノメチルアダマンチル、イタコン酸モノエチルアダマンチル、イタコン酸モノイソボルニル、イタコン酸モノノルボルニル、イタコン酸ジシクロペンタニル、イタコン酸ジシクロペンタニル等を挙げることができる。

## 【0016】

本発明におけるベースポリマーの構成モノマーとして最適なジカルボン酸モノエステル化合物は、前述のように、一般式(1)または(2)で表されるが、この式中の $R_1$ および $R_2$ で示される炭素数0~8のアルキル鎖としては、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 等を挙げることができる。

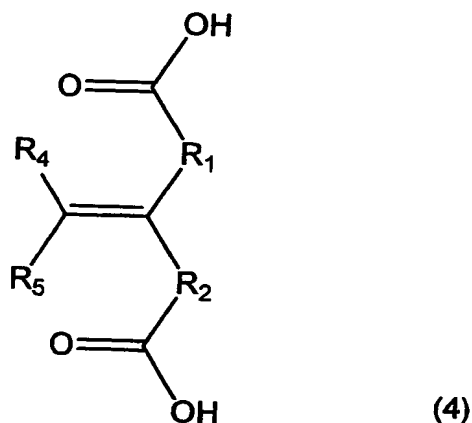
## 【0017】

前記ジカルボン酸モノエステル化合物は、例えば、下記の本発明のジカルボン酸モノエステル化合物の製造方法により、収率よく製造できる。

## 【0018】

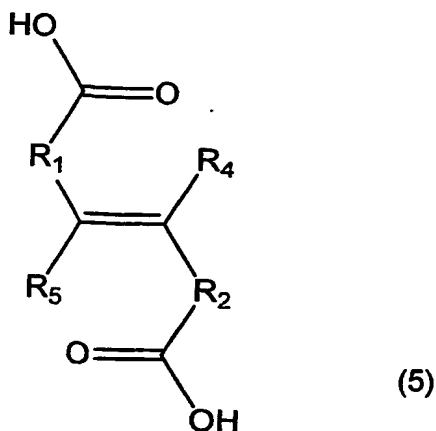
すなわち、前記一般式(1)および(2)で表されるジカルボン酸モノエステル化合物は、下記一般式(4)、(5)または(6)で表されるジカルボン酸および/またはその無水物と、アルコールとを反応させることによって得ることができる。これら式中、 $R_1$ および $R_2$ は炭素数0~8のアルキル基を表し、 $R_4$ および $R_5$ は水素原子、または炭素数1~8のアルキル基を表す。

## 【化6】

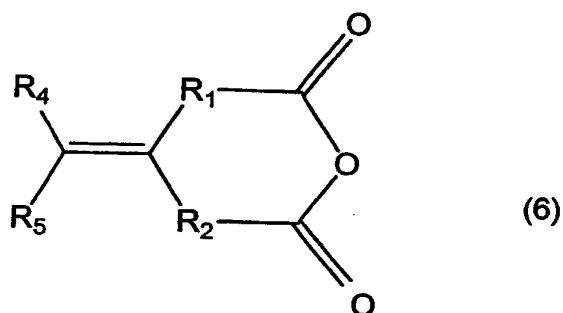




【化7】



【化8】



## 【0019】

前記一般式(4)、(5)または(6)で表されるジカルボン酸および／またはその無水物としては、例えば、フマル酸、イタコン酸、イタコン酸無水物、メサコン酸、グルタコン酸、トラウマチン酸等を挙げることができるが、無水イタコン酸が、反応性が高い点から最も好ましい。

## 【0020】

また、前記アルコールとしては、例えば、ボルネオール、ノルボルネオール、1-アダマンタノール、2-アダマンタノール、アダマンタン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-アダマンタノール、トリシクロデカノール、ジシクロペンテニルオキシエタノール等を挙げることができる。

## 【0021】

前記ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物に対するアルコールの添加量は、ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物100重量部に対し40～300重量部であることが好ましい。

## 【0022】

上記ジカルボン酸および／またはジカルボン酸無水物とアルコールとを用いたエステル化反応を行う際の反応条件は、特に限定されるものではないが、30～140℃の温度条件で行うことが好ましい。

## 【0023】

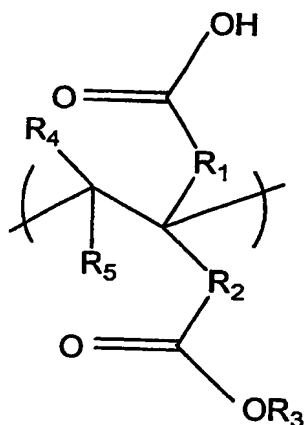
その他、反応には、溶媒などを適宜用いてもよい。

## 【0024】

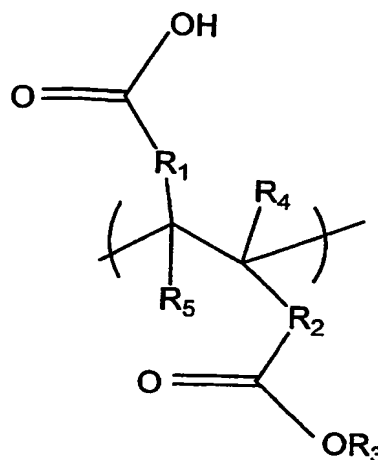
本発明にかかる重合体の一例としては、下記一般式(7)または(8)で示される構造単位が挙げられる。このジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、特に限定されるものではないが、これら式中、R1およびR2は炭素数0～8のアルキル鎖を表し、R3は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基であり、R4およびR5は水素原子、

または炭素数 1～8 のアルキル基である。

【化 9】



(7)



(8)

【0025】

特に前記ジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体としては、R<sub>3</sub>で示される基が炭素数 4～30 の脂環式構造を有する置換基、さらには好ましくは炭素数 8～20 の脂環式構造を有する置換基である重合体が有用である。

【0026】

本発明にかかるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、前記一般式 (1) および (2) で表わされるジカルボン酸モノエステル化合物を単独で重合させるか、あるいは、前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能な他のモノマーとを共重合させることにより、容易に製造される。

【0027】

前記ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸およびそのエステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-tert-ブトキシスチレン等のスチレン系化合物；(メタ) アクリロニトリル、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルアクリル酸およびそのエステル類、5-ノルボルネン-2-カルボン酸およびそのエステル類、無水-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸およびそのエステル、5-ノルボルネン-2-メタノール、無水マレイン酸およびそのエステル類、マレイミド類等が挙げられる。

中でも好ましく用いられるのは、前記一般式 (3) で表される  $\alpha$ -ヒドロキシアルキルアクリル酸およびそのエステル類である。

【0028】

前記一般式 (3) 中の R<sub>6</sub>としては、炭素数 1～8 のアルキル基、もしくは多環式環状炭化水素基が挙げられる。

このような置換基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、アミル基などの低級アルキル基、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1<sup>2.5</sup>. 1<sup>7.10</sup>] ドデシル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2.6</sup>] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基などが好ましい置換基として挙げられる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基の場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

【0029】

前記一般式 (3) 中の R<sub>7</sub>としては、炭素数 1～8 のアルキル基であることが好ましく、さらにはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基が好ましい

。特にエステル形成しやすさからエチル基やメチル基が好ましい。

#### 【0030】

前記ジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体あるいは共重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ベンゾイルパーオキサイド等の過酸化化合物、2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等のアゾ化合物などの重合開始剤を用いる重合方法等を採用することができる。

#### 【0031】

本発明にかかるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する共重合体の使用量や種類、すなわち、ジカルボン酸モノエステル化合物と共重合体との構造単位の比率は、特に限定されるものではない。

#### 【0032】

本発明のジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体の重合度は、重量平均分子量が1500~100000の範囲内となるような重合度が好ましく、2000~50000の範囲がより好ましく、2000~30000がさらに好ましい。この範囲内でも重量平均分子量を2000~4000の範囲にすると、ポリマー鎖が適当な短さとなり、架橋が均一となってオーバー露光時や解像限界部でのパターン膨潤によるマイクロブリッジ等の発生を低減することができ、解像性、矩形性も良好であることから、特に好ましい。重量平均分子量2000~10000のジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体は、通常のラジカル重合により容易に得られるとともに、取り扱い易いので有用である。なお、上記の重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。分子量の制御は、重合時におけるモノマー濃度、開始剤濃度、連鎖移動剤濃度の調整等によって行うことができる。

#### 【0033】

本発明のネガ型レジスト組成物は、少なくとも前記重合体と酸発生剤とを含有する。「酸発生剤」とは、放射線の照射により酸を発生する化合物のことをいう。酸発生剤は、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の酸発生剤の中から適宜オンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。このオニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基や、メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコキシ基などで置換されていてスルホニウムが好ましく挙げられる。

#### 【0034】

一方、アニオンは、炭素数1~10程度のアルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましく、そして、炭素鎖が長くなるほど、またフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)が小さくなるほど、スルホン酸としての強度が落ちることから、炭素数1~5のアルキル基の水素原子の全部がフッ素原子で置換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好ましい。

#### 【0035】

このようなオニウム塩の例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロブタンスルホネートなどが挙げられる。本発明においては、酸発生剤は1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0036】

本発明のネガ型レジスト組成物は、いっそう架橋密度を向上させ、レジストパターンの

形状や解像性や耐ドライエッチング性を向上させる目的で、所望により、架橋剤を含有させてもよい。

#### 【0037】

この架橋剤としては特に制限はなく、従来化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公知の架橋剤の中から、任意のものを適宜選択して用いることができる。この架橋剤の例としては、2, 3-ジヒドロキシ-5-ヒドロキシメチルノルボルナン、2-ヒドロキシ-5, 6-ビス(ヒドロキシメチル)ノルボルナン、シクロヘキサンジメタノール、3, 4, 8(または9)-トリヒドロキシトリシクロデカン、2-メチル-2-アダマントノール、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどのヒドロキシル基またはヒドロキシアシル基あるいはその両方を有する脂肪族環状炭化水素またはその含酸素誘導体、及びメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、尿素、エチレン尿素、グリコールウリルなどのアミノ基含有化合物にホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、該アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基または低級アルコキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメトキシメチルメラミン、ビスメトキシメチル尿素、ビスメトキシメチルビスメトキシエチレン尿素、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、特に好ましいのはテトラブトキシメチルグリコールウリルである。本発明においては、架橋剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0038】

本発明組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールまたはジプロピレングリコールモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。さらに、上記各種溶剤は水と混合溶媒として用いてもよい。

#### 【0039】

本発明のネガ型レジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えば、レジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

#### 【0040】

本発明のネガ型レジスト組成物の使用方法としては従来のホトレジスト技術のレジストパターン形成方法が用いられるが、好適に行うには、まずシリコンウエーハのような支持体上に、該レジスト組成物の溶液をスピンナーなどで塗布し、乾燥して感光層を形成させ、これに縮小投影露光装置などにより、ArFエキシマレーザー光などを所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。次いで、これを現像液、例えば、0.01~10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液などを用いて現像処理する。この形成方法でマスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

#### 【0041】

本発明のネガ型レジスト組成物が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコンウエーハ、有機系または無機系の反射防止膜が設けられたシリコンウエーハ、ガラス基板などのいずれでもよい。

## 【実施例】

## 【0042】

以下、本発明の実施例を説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明する例示にすぎず、本発明をなんら限定するものではない。

## 【0043】

## (実施例 1)

本発明のジカルボン酸モノエステル化合物の具体例としてイタコン酸モノイソボルニルを、以下のようにして、合成した。

## 【0044】

## (i) イタコン酸無水物とボルネオールの反応

イタコン酸無水物 200.0 g (1.78 モル)、ボルネオール 183.6 g (1.19 モル)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100.0 g、p-メトプリングを行い、窒息状態でモノマーが重合することを避けた。反応中はエアバブリングを行い、窒息状態でモノマーが重合することを避けた。反応は電位差滴定装置による酸価測定で追跡し、酸価がほとんど変化しなくなった時点で反応終了とした。

## 【0045】

## (ii) 分液精製

上記で得られた反応液に、反応液/n-ヘキサン/水=1/2/1の割合(重量比)で分液溶媒を加えて有機層と水層に分液し、有機層を同量の純水で9回洗浄した。途中、エマルションを形成し分液が困難になった場合には、硫酸ナトリウムを少量添加し操作を続行した。

## 【0046】

水洗後の有機層に、イタコン酸モノイソボルニルをナトリウム塩に変えて水層に移動させるため有機層/NaOH水溶液(4.1%)=1.2/1.1(重量比)となるようにアルカリを加えた。添加した水酸化ナトリウムの量は、水洗後の有機層中のイタコン酸モノイソボルニル量をガスクロマトグラフィーの分析により測定し、そのモル数の1.1倍量とした。

## 【0047】

その後、ボルネオールを除去するために水層/n-ヘキサン=3/1(重量比)の割合でn-ヘキサンを加え、水層を洗浄した。この操作を6回繰り返した。

## 【0048】

次に、水層に水層/9.6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液/n-ヘキサン=3/1/1.4(重量比)となるように酸を加え、イタコン酸モノイソボルニルナトリウム塩をイタコン酸モノイソボルニルに戻して有機層に移した。添加したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の量は前段階で加えたNaOHのモル数の1.1倍量とした。

## 【0049】

その後、残存塩を除くために有機層/水=1.8/1(重量比)の割合で純水を加え、有機層を3回水洗した。

## 【0050】

最終有機層にNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を添加し1~2時間程度乾燥させた後、エバポレーターによる減圧留去と約40℃でのエアバブリングにより溶媒のn-ヘキサンを除去した。

## 【0051】

このようにして得られた反応物は、<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRにより、目的のイタコン酸モノイソボルニルエステルであることを確認した。また、収量は、合計200gであり、収率は、合成反応・精製操作、全体を通して、63%であった。さらに、ガスクロマトグラフィーにより残存ボルネオールを測定したところ、6.0%であった。

## 【0052】

## (実施例 2)

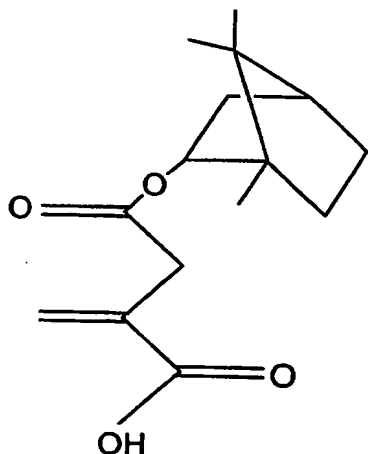
次に、上記実施例1で得たイタコン酸モノイソボルニルエステルを用いてジカルボン酸モノエステル構造単位を有する共重合体を合成した例を示す。

## 【0053】

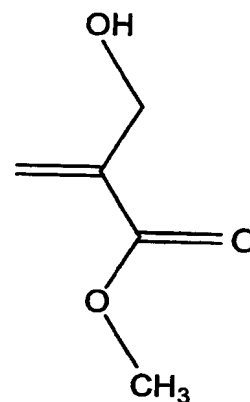
下記一般式(10)で表される $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル10.4g(90.3mmol)と、下記一般式(11)で表される $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル11.7g(90.3mmol)と、重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル1.4gとをTHF(テトラヒドロフラン)400mLに溶解した溶液に、下記一般式(9)で表されるイタコン酸モノイソボルニル12.0g(45.1mmol)を少量ずつ滴下していった。

## 【0054】

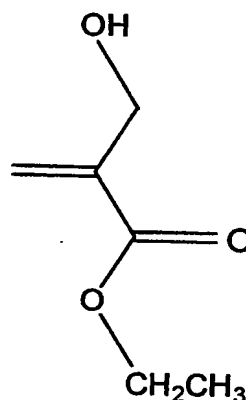
## 【化10】



(9)



(10)



(11)

## 【0055】

この溶液に対して窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて30分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これをTHFに溶解し、ヘプタン800mLとイソプロピルアルコール200mLの混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し固形樹脂を回収した。

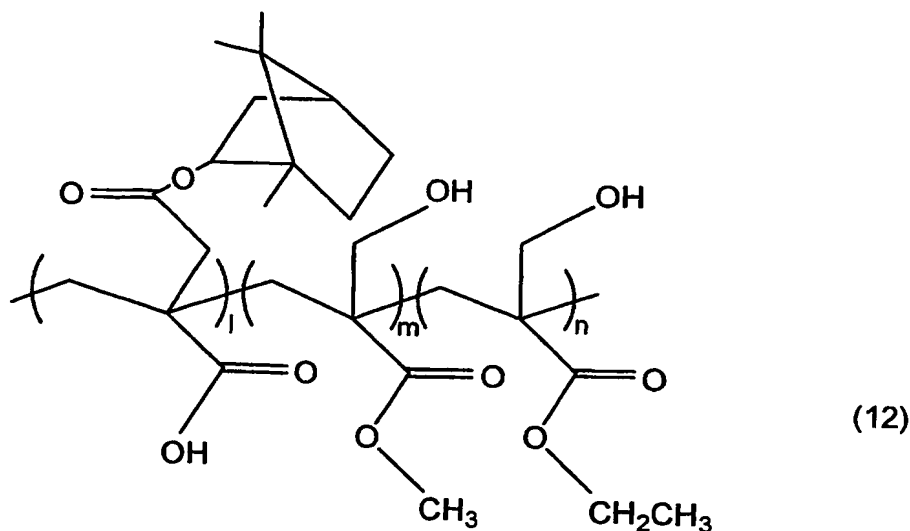
得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約5700であり、分散度は1.78であった。

## 【0056】

得られた樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ および赤外線吸収分析により、下記一般式(12)で表される目的のイタコン酸モノイソボルニルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとの共重合体であることが確認された。重合比率(1/m/n)については、ガスクロマトグラフィーによるモノマー消費量測定によって12/44/44と求められた。

## 【0057】

【化 1 1】

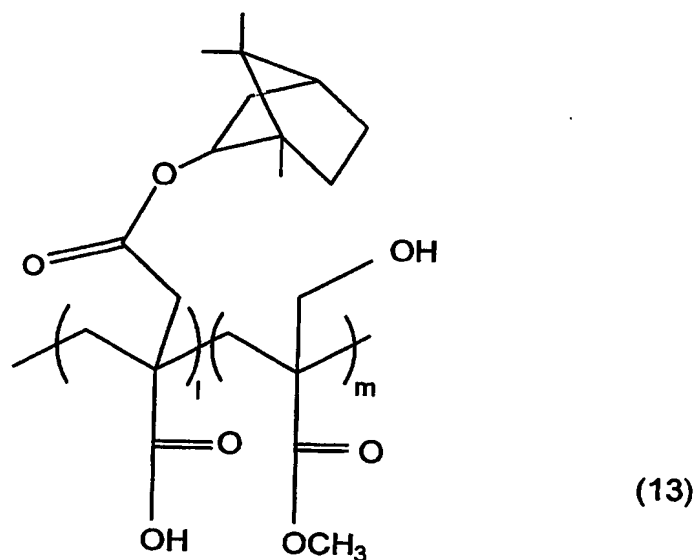


【0058】

(実施例 3)

下記構造式 (13) で表される共重合体を以下のようにして調製した。

【化 1 2】



(式中、 $1/m = 30/70$ である。)

【0059】

前記実施例 1 で得たイタコン酸モノイソボルニル 6.0 g (22.6 m モル) と、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル) アクリル酸メチル 6.1 g (52.6 m モル) を重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル 0.5 g とを THF (テトラヒドロフラン) 150 mL に溶解した。

この溶液に対して窒素バブリングを約 10 分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら 4 時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて 30 分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これを THF に溶解し、ヘプタン 820 mL とイソプロピルアルコール 180 mL の混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し結晶を回収した。

得られた樹脂の GPC 測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約 3000 で

あり、分散度は1.78であった。

#### 【0060】

上述のようにして得られた前記構造式(13)で示される共重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.005g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、トリエタノールアミン0.0005gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル10gに溶解して、レジスト組成物を得た。

#### 【0061】

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

#### 【0062】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302 inline (ニコン社製、NA(開口数)/ $\sigma=0.6/0.75$  annular)により、ArFエキシマレーザー(波長193nm)を用いて、パターン光を照射(露光)した。

#### 【0063】

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

#### 【0064】

レジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した結果、膨潤のない良好な160nmラインアンドスペース(L/S)のレジストパターンが得られ、エッチング耐性も高かった。この時にSEMの走査電子線の照射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されなかった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も十分であった。

#### 【0065】

##### (実施例4)

前記実施例3において、前記構造式(13)で示される重合体の $1/m=40/60$ にする(ただし、各モノマーの仕込み量は、イタコン酸モノイソボルニル8.2g(30.8mmol)と、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル5.4g(46.6mmol)である。また、得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の質量平均分子量は約2700であり、分散度は1.63であった。)とともに、レジストパターンの寸法を140nm L/Sにしたこと以外、実施例3と同様にして、レジストパターンを形成した。

その結果、実用上、問題とならない程度の収縮があったものの、おおむね良好なレジストパターンが形成された。また、SEM観察による電子線の印加によっても、問題となるような収縮は発生しなかった。

#### 【0066】

##### (実施例5)

前記実施例2で得られた重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.005g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、トリエタノールアミン0.0005gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル10g溶解して、レジスト組成物を得た。

#### 【0067】

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社



製)をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレベークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト膜を形成した。

#### 【0068】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302 inline (ニコン社製、NA (開口数) /  $\sigma = 0.6 / 0.75$  annular) により、ArFエキシマレーザー (波長193nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。

#### 【0069】

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

#### 【0070】

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果、膨潤のない良好な150nmL/Sのレジストパターンが得られ、エッチング耐性も高かった。この時にSEMの走査電子線の照射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されなかった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も十分であった。

#### 【0071】

##### (実施例6)

前記実施例3において、レジストパターンの寸法を120nmL/Sにしたこと以外、前記実施例5と同様にして、レジストパターンを形成した。

その結果、実用上、問題とならない程度の収縮があったものの、おおむね良好なレジストパターンが形成された。また、SEM観察による電子線の印加によっても、問題となるような収縮は発生しなかった。

#### 【0072】

##### (実施例7)

実施例2で得られた、上記一般式(12)で表されるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー10g、トリフェニルスルホンパーフルオロブタンスルホネート0.1g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル1g、トリエタノールアミン0.01gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル180gに溶解して、レジスト組成物を得た。

#### 【0073】

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターン (220ピッチ、130nmライン/90nmスペース) の形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-40」 (商品名、Shipley社製) をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で130℃、60秒間プレベークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚240nmのレジスト膜を形成した。

#### 【0074】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S306 inline (ニコン社製、NA (開口数) = 0.78、 $\sigma = 2/3$  annular) により、ArFエキシマレーザー (波長193nm) を用いて、パターン光を照射 (露光) した。露光量は、25.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0075】

次いで、130℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

#### 【0076】

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した結果、パターンの膨潤がなく、マイクロブリッジの減少が認められた。SEMの走査電子線の照射によってレジストパターンに膜減り等による収縮は観察されず、エッチング耐性も高かった。さらに、レジストパターンの基板への密着性も十分であった。また、未露光部分の現像液への溶解性も良好であった。

【0077】

(実施例8)

次に、上記一般式(12)で表されるジカルボン酸モノエステル構造単位を有する重合体であって、重量平均分子量が約3300のものを合成した例を示す。

【0078】

上記一般式(10)で表される $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチル39.6gと、上記一般式(11)で表される $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル45.0gと、重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル1.4gとをTHF(テトラヒドロフラン)400mLに溶解した溶液に、上記一般式(9)で表されるイタコン酸モノイソボルニル32.9gを少量ずつ滴下していった。

【0079】

このようにして得られた溶液に対して窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて30分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これをTHFに溶解し、ヘプタン800mLとイソプロピルアルコール200mLの混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し固形樹脂を回収した。

得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の重量平均分子量は約3300であり、分散度は1.90であった。

【0080】

得られた樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ および赤外線吸収分析により、上記一般式(11)で表される目的のイタコン酸モノイソボルニルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸メチルと、 $\alpha$ -(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチルとの共重合体であることが確認された。重合比率(1/m/n)は、ガスクロマトグラフィーによるモノマー消費量測定によって12/44/44と求められた。

【0081】

(実施例9)

前記実施例8で得られた、上記一般式(12)で表されるジカルボン酸モノエステル重合体(重量平均分子量:約3300)をベースポリマーとし、このベースポリマー10g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.1g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル1g、トリエタノールアミン0.01gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル180gに溶解して、レジスト組成物を得た。

【0082】

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターン(220ピッチ、130nmライン/90nmスペース)の形成を行なった。具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-40」(商品名、Shipley社製)をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で130℃、60秒間プレバークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚240nmのレジスト膜を形成した。

【0083】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S306 inline(ニコン社製、NA(開口数)=0.78、 $\sigma=2/3$  annular)により、ArFエキシマレーザー(波長193nm)を用いて、パターン光を照射(露光)した。露光量は、47.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0084】

次いで、130℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストベークを行なった。

【0085】

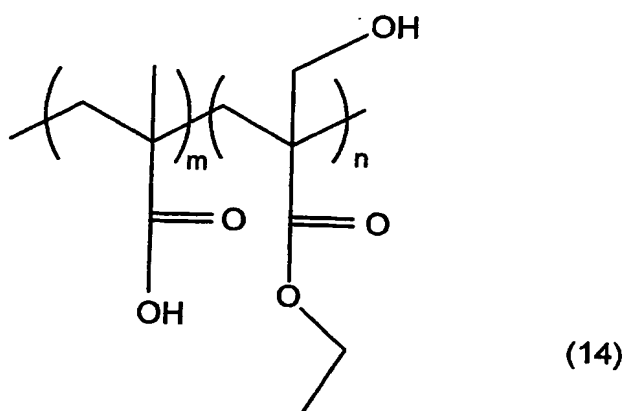
レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、パターンの膨潤がなく、マイクロブリッジの減少が認められた。また、解像性および矩形性もよく、露光マージン等の基本性能も良好であった。

【0086】

（比較例1）

下記構造式（14）で表される2元共重合体を以下のようにして調製した。

【化13】



（式中、 $m/n = 20/80$ である。）

【0087】

メタクリル酸2.1g（24.4mmol）と、 $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリル酸エチル16.5g（126.9mmol）を重合開始剤であるアゾビスイソブチロラクトニトリル1.0gとをTHF（テトラヒドロフラン）300mLに溶解した。

この溶液に対して窒素バブリングを約10分間行い、70℃のウォーターバスを用いて加温しながら4時間攪拌し、その後、室温まで冷却した。これを、50℃にて30分間減圧乾燥を行うことにより乾固した。さらに、これをTHFに溶解し、ヘプタン850mLとイソプロピルアルコール150mLの混合溶媒を用いて、ろ過および減圧乾燥を行い、精製し結晶を回収した。

得られた樹脂のGPC測定におけるポリスチレン換算の重量平均分子量は約9700であり、分散度は1.76であった。

【0088】

上述のようにして得られた構造式（14）で示される2元共重合体をベースポリマーとし、このベースポリマー0.5g、トリフェニルスルホニルパーフルオロブタンスルホネート0.05g、テトラブトキシメチル化グリコールウリル0.05g、4-フェニルピリジン0.03gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル5.5gに溶解して、レジスト組成物を得た。

【0089】

上述のようにして得られたレジスト組成物を用いてレジストパターンの形成を行なった。

具体的には、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）をスピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。

前記レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で100℃、60秒間プレベークして乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nm

mのレジスト膜を形成した。

【0090】

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302 inline（ニコン社製、NA（開口数）/ $\sigma$ =0.6/0.75 annular）により、ArFエキシマレーザー（波長193nm）を用いて、パターン光を照射（露光）した。

【0091】

次いで、100℃、60秒間の条件でPEB処理した。現像処理は、2.38%テトラアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間パドル処理することによって行なった。その後、100℃で60秒間ポストバークを行なった。

【0092】

レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）にて観察した結果、160nmL/Sのラインパターンは大きく膨潤しており、全く実用に供することのできない状態であることが確認された。なお、SEM耐性については、膨潤の程度があまりにも大きいので、確認できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0093】

以上のように、本発明にかかる新規なネガ型レジスト組成物は、フォトリソ膜材料に好適に利用し得る。

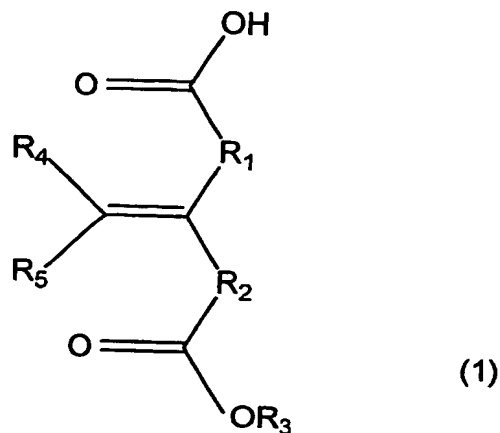
【書類名】要約書

【要約】

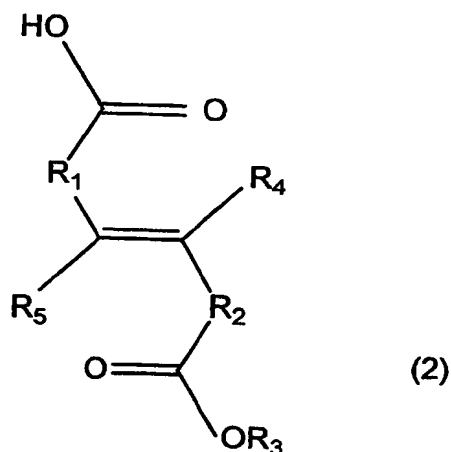
【課題】ドライエッチング耐性および走査型電子顕微鏡（SEM）による電子線への耐性を向上させるとともにアルカリ現像液に対する溶解性を維持したネガ型レジスト組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】下記一般式（1）および（2）

【化1】



【化2】



（式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は炭素数0～5のアルキル鎖を表し、R<sub>3</sub>は少なくとも2以上の脂環式構造を有する置換基を表し、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素原子、または炭素数1～8のアルキル基を表す。）で表されるジカルボン酸モノエステル化合物のいずれか一種をモノマー成分として有する重合体をベースポリマーとする。

【選択図】           なし

特願 2004-051608

ページ： 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000220239]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月30日

新規登録

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
東京応化工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**